

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

JC971 U.S. PTO
09/901130
07/10/01

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2000年 7月17日

出 願 番 号

Application Number:

特願2000-215519

出 願 人

Applicant(s):

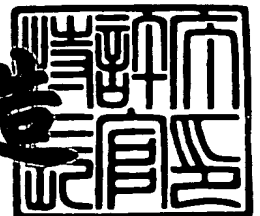
松下電器産業株式会社

RECEIVED
DEC 31 2001
TC 1700

2001年 5月31日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3050304

【書類名】 特許願

【整理番号】 2205020027

【提出日】 平成12年 7月17日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01M 10/40

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 岩本 和也

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 蘭田 久美子

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 畑▲崎▼ 眞紀乃

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 芳澤 浩司

【特許出願人】

【識別番号】 000005821

【氏名又は名称】 松下電器産業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100097445

【弁理士】

【氏名又は名称】 岩橋 文雄

【選任した代理人】

【識別番号】 100103355

【弁理士】

【氏名又は名称】 坂口 智康

【選任した代理人】

【識別番号】 100109667

【弁理士】

【氏名又は名称】 内藤 浩樹

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 011305

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

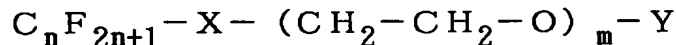
【包括委任状番号】 9809938

【書類名】 明細書

【発明の名称】 非水電解質二次電池

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 正極と負極と非水溶媒に電解質を溶解した非水電解質とを備えた非水電解質二次電池において、下式に示される界面活性剤を前記非水電解質に添加したことを特徴とする非水電解質二次電池。



〔ただし、 $-X-$ は $-CONH-$ または $-SO_2NR-$ （ R は炭素数 1～8 のアルキル基）、 $-Y$ は $-H$ 、 $-OH$ 、 $-CH_3$ 、 $-PO_3W_2$ または $-SO_3W$ （ W はアルカリ金属）、 n は 3～10、および m は 2～100〕

【請求項 2】 前記界面活性剤の非水電解質 100 重量部に対する添加比率が 0.001～5.0 重量部である請求項 1 記載の非水電解質二次電池。

【請求項 3】 負極が炭素材料からなり、正極がリチウム含有金属酸化物からなり、非水溶媒がエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、 γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、 α -アセチル- γ -ブチロラクトン、 α -メチル- γ -ブチロラクトン、メチルアセテート、エチルアセテート、メチルプロピオネート、エチルブチレート、ブチルアセテート、 n -プロピルアセテート、イソブチルプロピオネートおよびベンジルアセテートよりなる群から選ばれた少なくとも 1 種からなる請求項 1 記載の非水電解質二次電池。

【請求項 4】 非水溶媒の 80 容量%以上が、プロピレンカーボネートおよび γ -ブチロラクトンよりなる群から選ばれた少なくとも 1 種である請求項 3 記載の非水電解質二次電池。

【請求項 5】 正極と負極と非水溶媒に電解質を溶解した非水電解質とを備えた非水電解質二次電池において、非水電解質中に界面活性剤と、さらに、炭酸エステル系添加剤または硫黄化合物系添加剤が添加されている非水電解質二次電池。

【請求項 6】 前記炭酸エステル系添加剤は、ビニレンカーボネート、フェニルエチレンカーボネート、フェニルビニレンカーボネート、ジフェニルビニレン

カーボネート、トリフルオロプロピレンカーボネート、クロロエチレンカーボネート、メトキシプロピレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネート、カテコールカーボネート、テトラヒドロフランカーボネート、ジフェニルカーボネートまたはジエチルジカーボネートのうちのいずれかである請求項 5 記載の非水電解質二次電池。

【請求項 7】 前記硫黄化合物系添加剤は、エチレンサルファイト、エチレントリチオカーボネート、ビニレントリチオカーボネート、カテコールサルファイト、テトラヒドロフランサルファイト、スルホラン、3-メチルスルホラン、スルホレン、プロパンサルトンまたは 1, 4-ブタンサルトンのうちのいずれかである請求項 5 記載の非水電解質二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、優れた充放電特性およびサイクル寿命を有し、保存中に発生するガスを低減させた非水電解質二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、移動体通信機器、携帯電子機器の主電源として利用されているリチウム二次電池などの非水電解質二次電池は、起電力が高く、高エネルギー密度であるという特長を有している。

【0003】

一方、これら非水電解質二次電池においては、一般に正極や負極と非水電解質との間の界面エネルギーが高く、界面におけるリチウムイオン等のイオンの拡散性に問題があった。このため電池の負荷特性が低くなり、大電流での放電特性が著しく低下し、その結果大電流を必要とする機器への利用は困難であった。また、高い界面エネルギーに起因して電極反応が不均一になると、サイクル寿命が低下したり、部分的な過充電反応がおこってガスが発生した。

【0004】

そこで、前記界面エネルギーを低くするために、正極や負極の中に界面活性剤

を加えることが提案されている（特開昭63-236258号公報、特開平5-335018号公報）。しかし、正極や負極の中に界面活性剤を加えると、これら電極の体積エネルギー密度や重量エネルギー密度が低下して、充放電特性が低下するという問題があった。

【0005】

また、同様の目的で非水溶媒中に、HLB（親水性親油性バランス）値が15以下の非イオン系界面活性剤、例えばポリオキシエチレンフェニルエーテルを $1 \times 10^{-5} \sim 3 \times 10^{-1} \text{mol/l}$ の範囲で添加することが提案されている（特開平9-161844号公報）。この場合、電極のエネルギー密度を大きく低下させずに電池の負荷特性を改善することができる。しかし、この電池においても、界面エネルギーの低下が十分でなく、サイクル寿命が不十分になりやすく、ガスの発生量も比較的多くなった。

【0006】

なお、亜鉛アルカリ電池において、電池内に使用される亜鉛合金の耐食性を向上させるために、特開平4-322060号公報においてアルカリ電解液（水溶液）中に本願発明で使用するのと同様の界面活性剤を添加する技術が開示されているが、非水電解質二次電池における正極や負極と非水電解質との間の界面エネルギーに関する問題とは無関係である。

【0007】

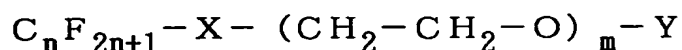
【発明が解決しようとする課題】

本発明は、正極と負極と非水電解質を備えた非水電解質二次電池における上記のような問題を解決するものである。具体的には、非水電解質と電極との間の界面エネルギーを低下させ、その界面におけるイオンの拡散性を高めることより、負荷特性が高く、ガス発生量が少なく、エネルギー密度を高く保持した充放電特性やサイクル寿命に優れた非水電解質二次電池を提供することを目的とする。この電池は、大電流での放電特性が良好であり、大電流を必要とする機器にも好適に利用できる。

【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明は、正極と負極と非水溶媒に電解質を溶解した非水電解質とを備えた非水電解質二次電池において、下記に示される界面活性剤を前記非水電解質に添加したことを特徴とする非水電解質二次電池に関する。



〔ただし、 $-X-$ は $-CONH-$ または $-SO_2NR-$ （ R は炭素数1～8のアルキル基）、 $-Y$ は $-H$ 、 $-OH$ 、 $-CH_3$ 、 $-PO_3W_2$ または $-SO_3W$ （ W はアルカリ金属）、 n は3～10、および m は2～100〕

以下、本願発明の界面活性剤という。

【0009】

前記本願発明の界面活性剤の非水電解質100重量部に対する添加比率は、0.001～5.0重量部であることが好ましい。

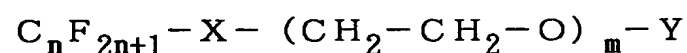
【0010】

また、正極と負極と非水溶媒に電解質を溶解した非水電解質とを備えた非水電解質二次電池において、非水電解質中に本願発明の界面活性剤と、さらに、炭酸エステル系添加剤または硫黄化合物系添加剤が添加されている非水電解質二次電池に関する。

【0011】

【発明の実施の形態】

本発明は、正極と負極と非水溶媒に電解質を溶解した非水電解質を備えた非水電解質二次電池であって、非水電解質と電極との間の界面エネルギーを低下させて、その界面におけるリチウムイオン等の拡散性を高めるために、下式で示される界面活性剤を前記非水電解質に添加したものである。



〔ただし、 $-X-$ は $-CONH-$ または $-SO_2NR-$ （ R は炭素数1～8のアルキル基）、 $-Y$ は $-H$ 、 $-OH$ 、 $-CH_3$ 、 $-PO_3W_2$ または $-SO_3W$ （ W はアルカリ金属）、 n は3～10、および m は2～100〕

本発明の非水電解質二次電池の正極活物質には、一般に $LiCoO_2$ などが用いられ、負極活物質にはグラファイトなどの炭素材料が用いられる。この場合、総じて負極活物質は疎水性となり、正極活物質は親水性となる傾向がある。した

がって、両方の極板の界面エネルギーを低下させ、極板と非水電解質とを十分に接触させるためには、親水性基と疎水性基の両方を有する界面活性剤が必要である。

【 0 0 1 2 】

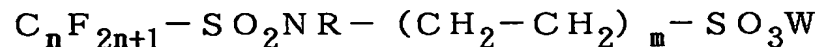
また、正極板だけをとって見ても、正極板内には、活物質の LiCoO_2 と、アセチレンブラックやグラファイトなどの導電剤とが存在し、親水性の LiCoO_2 と疎水性の導電剤とが混在している。したがって、疎水性基または親水性基のみしか有さない界面活性剤では、非水電解質の正極板への浸透性を向上させるには不十分である。

【 0 0 1 3 】

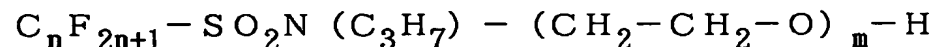
本願発明の界面活性剤は、 $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}-$ が疎水性基、 $-Y$ が親水性基であり、親水性および疎水性の両方の性質を兼ね備えている。したがって、非水電解質にこの本願発明の界面活性剤を添加すると、効率よく両方の極板中に電解液を浸透させることができる。また、これらの基と、 $-X-$ および $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_m-$ との組み合わせにより、前記界面エネルギーを低下させるのに最適な親水性と疎水性とのバランスが実現されていると考えられる。

【 0 0 1 4 】

したがって本願発明の界面活性剤において、 X としては、 $-\text{SO}_2\text{NR}-$ が好ましく、 Y としては、 $-H$ が好ましい。従って、下式で示される界面活性剤が好ましい。



また、 X における R としては、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基などが挙げられるが、 n -プロピル基が好ましい。従って、下式で示される界面活性剤が特に好ましい。



また、本願発明の界面活性剤において、 n は 3 ~ 10、特に 8 であることが好ましく、 m は 2 ~ 30、特に 21 であることが好ましい。

【 0 0 1 5 】

本願発明の界面活性剤の非水電解質 100 重量部に対する添加比率は、0.0

0.1～5重量部、さらには0.05～0.5重量部であることが好ましい。添加比率が0.001重量部未満になると、正極や負極と非水電解質との間の界面エネルギーを低下させる効果が小さくなり、5重量部を超えると、電解質のイオン伝導性が低下する傾向がある。

【0016】

本発明の非水電解質二次電池に使用される非水電解質は、非水溶媒と、その溶媒に溶解する電解質とから構成されている。

【0017】

非水溶媒の成分としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、 γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、 α -アセチル- γ -ブチロラクトン、 α -メチル- γ -ブチロラクトン、メチルアセテート、エチルアセテート、メチルプロピオネート、エチルブチレート、ブチルアセテート、 n -プロピルアセテート、イソブチルプロピオネート、ベンジルアセテートなどを用いることが好ましい。

【0018】

これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。これらのうちでは、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、エチルメチルカーボネート、 γ -ブチロラクトンが総合的な特性の点で好ましい。ただし、脂肪族カルボン酸エステルを含む場合は、ガス発生観点から非水溶媒全体の30重量%以下、さらには20重量%以下の範囲であることが好ましい。

【0019】

また、電気伝導性の高い非水電解質を得るという点からは、非水溶媒全体の80容量%以上が、プロピレンカーボネート（比誘電率：64.9）および γ -ブチロラクトン（比誘電率：39.1）よりなる群から選ばれた少なくとも1種であることが好ましい。通常、これらの溶媒を用いた非水電解質は、電極やセパレーターに浸透しにくくなるが、本願発明の界面活性剤を添加すればそのような問題は生じない。従って、本発明は、比誘電率の高い非水溶媒を用いて従来よりも電気特性の良好な非水電解質二次電池を得ることができるという点で、特に優れ

ている。

【0020】

本発明に用いられる非水溶媒としては、例えば以下の組成のものが好ましい。

【0021】

<非水溶媒1>

エチレンカーボネート5～50容量%およびエチルメチルカーボネート50～95容量%からなる合計100容量%の非水溶媒。

【0022】

<非水溶媒2>

γ -ブチロラクトン50～100容量%およびプロピレンカーボネート0～50容量%からなる合計100容量%の非水溶媒。

【0023】

<非水溶媒3>

プロピレンカーボネート50～100容量%および γ -ブチロラクトン0～50容量%からなる合計100容量%の非水溶媒。

【0024】

ただし、 γ -ブチロラクトンまたはプロピレンカーボネートを主体として用いる場合は、その粘度を下げる目的により非環状炭酸エステルや誘導率を上げる目的により環状炭酸エステルをそれぞれ加えてもよい。

【0025】

非水溶媒に溶解する電解質としては、例えば LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ などを挙げることができる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0026】

これらのうちでは、高いイオン伝導性と酸化分解電位が高い点から、 LiPF_6 を用いることが好ましい。

【0027】

非水電解質中には、ガスの発生を抑える効果をさらに向上させる観点から、本願発明の界面活性剤と共に、炭酸エステル系添加剤および硫黄化合物系添加剤よ

りなる群から選ばれた少なくとも1種が添加されていることが好ましい。炭酸エステル系添加剤は、皮膜形成等により、負極表面で発生する H_2 、 CH_4 などのガスを低減させる効果を有し、硫黄化合物系添加剤は、皮膜形成等により、正極表面で発生する CO_2 などのガスを低減させる効果を有すると考えられる。

【0028】

本願発明の界面活性剤とこれらの添加剤とを併用すると、負極や正極表面上にこれらの添加剤が均一にいきわたるため、各極板でのガス発生抑制効果が一層大きくなる。

【0029】

炭酸エステル系添加剤としては、例えばビニレンカーボネート、フェニルエチレンカーボネート、フェニルビニレンカーボネート、ジフェニルビニレンカーボネート、トリフルオロプロピレンカーボネート、クロロエチレンカーボネート、メトキシプロピレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネート、カテコールカーボネート、テトラヒドロフランカーボネート、ジフェニルカーボネート、ジエチルジカーボネート（二炭酸ジエチル）などが挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。これらのうちでは、前記界面活性剤との相性がよく、負極表面で発生するガスを低減させる効果が大きいという点で、ビニレンカーボネート、フェニルビニレンカーボネートなどが好ましく、特にビニレンカーボネートが好ましい。

【0030】

硫黄化合物系添加剤としては、例えばエチレンサルファイト、エチレントリチオカーボネート、ビニレントリチオカーボネート、カテコールサルファイト、テトラヒドロフランサルファイト、スルホラン、3-メチルスルホラン、スルホレン、プロパンサルトン、1,4-ブタンサルトンなどが挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。これらのうちでは、本願発明の界面活性剤との相性がよく、正極表面で発生するガスを低減させる効果が大きいという点で、プロパンサルトン、スルホラン、エチレンサルファイト、カテコールサルファイトなどが好ましく、特にプロパンサルトンが好ましい。

【0031】

炭酸エステル系添加剤および硫黄化合物系添加剤よりなる群から選ばれた少なくとも1種の非水電解質100重量部に対する添加比率は、総量で0.1～10重量部、さらには0.5～5重量部であることが好ましい。これら添加剤の添加比率が0.1重量部未満になると、ガスの発生を抑える効果があまり向上せず、10重量部を超えると、電極上に形成される皮膜が厚くなりすぎて、放電特性が低下する。

【0032】

ここで、炭酸エステル系添加剤および硫黄化合物系添加剤を併用する場合、これらの添加比率（炭酸エステル系添加剤：硫黄化合物系添加剤）は、1：9～9：1であることが、両者の効果をバランス良く得ることができる点で好ましい。

【0033】

炭酸エステル系添加剤に関しては、非水電解質100重量部に対する添加比率は、0.1～10重量部、さらには0.5～5重量部であることが好ましい。添加比率が0.1重量部未満になると、負極におけるガス発生量を低減させる効果が小さくなり、10重量部を超えると、電極上に形成される皮膜が厚くなりすぎて、放電特性が低下する。

【0034】

硫黄化合物系添加剤に関しては、非水電解質100重量部に対する添加比率は、0.1～10重量部、さらには0.5～5重量部であることが好ましい。添加比率が0.1重量部未満になると、正極におけるガス発生量を低減させる効果が小さくなり、10重量部を超えると、電極上に形成される皮膜が厚くなりすぎて、放電特性が低下する。

【0035】

【実施例】

本発明の非水電解質二次電池について、実施例に基づいて具体的に説明する。

【0036】

図1に、以下の実施例で作製した円筒形電池の縦断面図を示す。図1において、1は電解質に対する耐食性を有するステンレス鋼板を加工した電池ケース、2は安全弁を設けた封口板、3は絶縁パッキングを示す。4は電池ケース1の中に

収納された極板群であり、正極板および負極板がセパレータを介して巻回されたものである。正極板からは正極リード5が引き出されて封口板2に接続され、負極板からは負極リード6が引き出されて電池ケース1の底部に接続されている。7および8は、それぞれ上部絶縁リングおよび下部絶縁リングであって、極板群4の上部および下部にそれぞれ設けられている。

【 0 0 3 7 】

極板群4を構成する正極および負極は、以下のようにして調製した。

【 0 0 3 8 】

<正極>

LiCoO₂の粉末100重量部に対して、アセチレンブラック3重量部、フッ素樹脂の結着剤7重量部を配合し、これをカルボキシメチルセルロース水溶液に懸濁させて正極合剤ペーストとした。これを厚さ30μmのアルミニウム箔に塗布し、乾燥後、圧延し、厚さ0.18mm、幅37mm、長さ390mmの正極板とした。

【 0 0 3 9 】

<負極>

メソフェーズ小球体を2800℃の高温で黒鉛化したもの（以下、メソフェーズ黒鉛と称す。）を用いた。メソフェーズ黒鉛100重量部に対して、スチレンブタジエンゴム5重量部を配合し、これをカルボキシメチルセルロース水溶液に懸濁させて負極合剤ペーストとした。これを厚さ20μmの銅箔の両面に塗布し、乾燥後、圧延し、厚さ0.20mm、幅39mm、長さ420mmの負極板とした。

【 0 0 4 0 】

正極板にはアルミニウム製の正極リード5、負極板にはニッケル製の負極リード6をそれぞれ取り付け付けた。そして、これら極板を厚さ25μm、幅45mm、長さ950mmのポリプロピレン製セパレータを介して巻回し、極板群4を得た。これを直径17.0mm、高さ50.0mmの電池ケースに収容し、さらに所定の非水電解質、界面活性剤および添加剤からなる混合液を電池ケースに注液して電池を完成した。

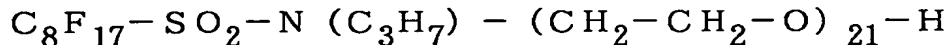
【 0 0 4 1 】

非水電解質としては、エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートとを 1 : 3 の体積比で混合した非水溶媒に、1 モル／リットルとなるように LiPF_6 を溶解した非水電解質を用いた。

【 0 0 4 2 】

《実施例 1》

(表 1) に示すように、前記非水電解質 1 0 0 重量部に対して 0 ～ 1 0 . 0 重量部の下式で示される界面活性剤 a をそれぞれ添加し、これらを用いて電池 1 ～ 1 1 を組み立てた。ここで、電池 1 には、下式で示される界面活性剤 a が用いられていない。



次に、電池 1 ～ 1 1 は各々 5 個ずつ用意し、以下の評価ではそれらの平均値を使用した。そして、各電池について環境温度 2 0 ℃、充電電圧 4 . 2 V、充電時間 2 時間、制限電流 5 0 0 m A で定電圧充電を行った。次いで、これらの電池の 0 . 2 C および 1 . 0 C のレート特性、すなわち基準となる電池 1 の 1 . 0 C / 0 . 2 C 値を 1 0 0 としたときの各電池の 1 . 0 C / 0 . 2 C 値の相対値を調べた。結果を (表 1) に示す。

【 0 0 4 3 】

0 . 2 C および 1 . 0 C は、電池の 5 時間率放電および 1 時間率放電をそれぞれ表す。1 . 0 C / 0 . 2 C の値が大きいものほど負荷特性の優れた電池であることを示している。

【 0 0 4 4 】

次に、充電状態で各電池を 8 5 ℃ の恒温槽に 3 日間保存し、保存後の電池内部におけるガス発生量を調べた。その結果も (表 1) に示す。数値は電池 1 のガス発生量を 1 0 0 としたときの相対値で示している。

【 0 0 4 5 】

【表 1】

No.	添加量 [wt%]	レート特性 [1. 0C/O. 2C%]	保存後ガス発生量%
1	0	100	100
2	0.0005	100	95
3	0.001	102	88
4	0.005	103	80
5	0.01	105	73
6	0.05	108	55
7	0.1	110	50
8	0.5	105	53
9	1.0	102	69
10	5.0	100	88
11	10.0	95	98

【 0 0 4 6 】

(表 1) から、界面活性剤 a を加えた電池 2 ～ 1 1 のレート特性は、界面活性剤 a を加えていない電池 1 に比べて非常に優れていることがわかる。そのうえ保存後のガス発生量も、界面活性剤 a を加えた電池の方が、かなり減少していることがわかる。

【 0 0 4 7 】

また、界面活性剤 a の添加量が 0. 0 0 1 重量部未満では、添加効果がなく、5 重量部を超えると、逆にレート特性が低下することがわかる。しかし、ガス発生量を勘案すると 1 0 重量部においても効果があると言える。

【 0 0 4 8 】

このような結果が得られたのは、界面活性剤 a を非水電解質に添加したため、正・負両方の極板中に非水電解質が十分に浸透し、非水電解質と電極との間の界面エネルギーが低下し、その界面におけるリチウムイオン等の拡散性が高まったためと考えられる。また、ガス発生量が低減していることから電極反応がより均一になっていることがわかる。

【 0 0 4 9 】

《実施例 2》

非水電解質 1 0 0 重量部に対して、実施例 1 で用いた界面活性剤 a を 0. 1 重量部、さらに（表 2）に示す炭酸エステル系添加剤を 2 重量部添加し、これらを用いて電池 1 3 ～ 2 4 を組み立てた。また、界面活性剤 a のみを添加し、炭酸エステル系添加剤を添加しない電池 1 2 も組み立てた。また、（表 3）に示すように、比較のために、界面活性剤 a を添加せず、炭酸エステル系添加剤のみを添加した電池 1 3' ～ 2 4' も組み立てた。さらに、界面活性剤 a も炭酸エステル系添加剤も用いられていない電池 1 2' も組み立てた。

【 0 0 5 0 】

次に、電池 1 2 ～ 2 4 および電池 1 2' ～ 2 4' は各々 5 個ずつ用意し、以下の評価ではそれらの平均値を使用した。そして、各電池について環境温度 2 0 ℃、充電電圧 4. 2 V、充電時間 2 時間、制限電流 5 0 0 m A で定電圧充電を行い、初期の充電で発生するガスの量を調べた。結果を（表 2）および（表 3）に示す。数値は電池 1 2' のガスの量を 1 0 0 としたときの相対値で示している。

【 0 0 5 1 】

【表 2】

No.	添加剤	初期ガス発生量 界面活性剤有り
12	なし	98
13	ビニレンカーボネート	70
14	フェニルエチレンカーボネート	84
15	フェニルビニレンカーボネート	79
16	ジフェニルビニレンカーボネート	88
17	トリフロロプロピレンカーボネート	90
18	クロロエチレンカーボネート	80
19	メキシプロピレンカーボネート	88
20	ビニルエチレンカーボネート	83
21	カテコールカーボネート	85
22	テトラヒドロフランカーボネート	93
23	ジフェニルカーボネート	82
24	二酸化ジエチル	87

【 0 0 5 2 】

【表 3】

No.	添加剤	初期ガス発生量 界面活性剤なし
12'	なし	100
13'	ビニレンカーボネート	78
14'	フェニルエチレンカーボネート	88
15'	フェニルビニレンカーボネート	85
16'	ジフェニルビニレンカーボネート	93
17'	トリフロロプロピレンカーボネート	95
18'	クロロエチレンカーボネート	84
19'	メキシプロピレンカーボネート	96
20'	ビニルエチレンカーボネート	89
21'	カテコールカーボネート	92
22'	テトラヒドロフランカーボネート	97
23'	ジフェニルカーボネート	87
24'	二酸化ジエチル	91

【 0 0 5 3 】

発生したガスの成分は、主として非水溶媒が還元分解または酸化分解されるときに発生する水素、メタン、二酸化炭素などである。電池特性や生産性を考えると発生量は少ない方が好ましい。

【 0 0 5 4 】

(表 2) および (表 3) から、炭酸エステル系添加剤を用いた電池 1 3 ~ 2 4 の初期ガス発生量は、炭酸エステル系添加剤を加えない電池 1 2 に比べて明らかに減少している。また、界面活性剤 a ありの電池は、なしの電池に比べ、すべての場合で減少している。これは、界面活性剤 a と炭酸エステル系添加剤とを併用したため、界面活性剤 a による濡れ性の改善作用で炭酸エステル系添加剤が負極表面上に均一にいきわたり、負極におけるガス発生抑制効果が充分に発揮されたためと考えられる。

【 0 0 5 5 】

《実施例 3》

非水電解質 1 0 0 重量部に対して、実施例 1 で用いた界面活性剤 a を 0. 1 重

量部、さらに（表4）に示す硫黄化合物系添加剤を2重量部添加し、これらを用いて電池26～35を組み立てた。また、界面活性剤aのみを添加し、硫黄化合物系添加剤を添加しない電池25も組み立てた。また、（表5）に示すように、比較のために、界面活性剤aを添加せず、硫黄化合物系添加剤のみを添加した電池26'～35'も組み立てた。さらに、界面活性剤aも硫黄化合物系添加剤も用いられていない電池25'も組み立てた。

【0056】

次に、電池25～35および25'～35'は各々5個ずつ用意し、以下の評価ではそれらの平均値を使用した。そして、各電池について環境温度20℃、充電電圧4.2V、充電時間2時間、制限電流500mAで定電圧充電を行い、その後、85℃の恒温槽に3日間保存し、保存後のガスの発生量を調べた。結果を表4および5に示す。数値は電池25'のガスの量を100としたときの相対値で示している。

【0057】

【表4】

No.	添加剤	保存ガス発生量 界面活性剤有
25	なし	50
26	エチレンサルファイト	38
27	エチレントリチアカーボネート	42
28	ビニレントリチオカーボネート	41
29	カテコールサルファイト	38
30	テトラヒドロフランサルファイト	41
31	スルホラン	36
32	3-メチルスルホラン	41
33	スルホレン	38
34	プロパンサルトン	32
35	1,4-ブタンサルトン	41

【0058】

【表 5】

No.	添加剤	保存ガス発生量 界面活性剤無し
25'	なし	100
26'	エチレンサルファイト	89
27'	エチレントリチアカーボネート	90
28'	ビニレントリチオカーボネート	85
29'	カテコールサルファイト	78
30'	テトラヒドロフランサルファイト	83
31'	スルホラン	75
32'	3-メチルスルホラン	96
33'	スルホレン	80
34'	プロパンサルトン	72
35'	1, 4-ブタンサルトン	87

【0059】

(表4) から、硫黄化合物系添加剤を用いた電池26～35のガス発生量は、硫黄化合物系添加剤を加えない電池25に比べて明らかに減少していることがわかる。また、界面活性剤aありの電池は、なしの電池に比べ、すべての場合で減少している。これは、界面活性剤aと硫黄化合物系添加剤とを併用したため、界面活性剤aによって硫黄化合物系添加剤が正極表面上に均一にいきわたり、正極におけるガス発生抑制効果が十分に発揮されたためと考えられる。

【0060】

《実施例4》

非水溶媒として、(表6)に示すような組成のエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、γ-ブチロラクトンから選ばれた所定の化合物からなる非水溶媒を用いた。非水溶媒100重量部に対して、実施例1で用いたい界面活性剤aを0.1重量部添加し、さらに一部には添加物としてビニレンカーボネートおよびプロパンサルトンを所定量添加し、これらを用いて電池37、39、41、43および45を組み立てた。

【0061】

また、同じ非水溶媒と添加剤を、界面活性剤 a を添加せずに用いて、電池 3 6、3 8、4 0、4 2 および 4 4 を組み立てた。

【 0 0 6 2 】

次に、電池 3 6 ~ 4 5 は各々 5 個ずつ用意し、以下の評価ではそれらの平均値を使用した。そして、各電池について環境温度 2 0 ℃、充電電圧 4 . 2 V、充電時間 2 時間、制限電流 5 0 0 m A で定電圧充電を行った。そして、これらの電池の 0 . 2 C および 1 . 0 C のレート特性を実施例 1 と同様に調べた。結果を表 6 に示す。電池 3 7、3 9、4 1、4 3 および 4 5 の数値は、それぞれ電池 3 6、3 8、4 0、4 2 および 4 4 の数値を 1 0 0 としたときの相対値で示している。

【 0 0 6 3 】

その後、環境温度 2 0 ℃で、充電電圧 4 . 2 V、充電時間 2 時間、制限電流 5 0 0 m A の充電条件で定電圧充電を行い、1 . 0 C の放電条件で放電するサイクルを繰り返し、1 0 0 サイクル目の容量維持率を求めた。結果を（表 6）に示す。電池 3 7、3 9、4 1、4 3 および 4 5 の数値は、それぞれ電池 3 6、3 8、4 0、4 2 および 4 4 の数値を 1 0 0 としたときの相対値で示している。

【 0 0 6 4 】

【表 6】

No.	界面活性剤 添加量 [wt%]	溶媒組成比					レート特性 [.10C/0.2C%]	100 サイクル 目容量 維持率[%]
		EC	PC	GBL	VC	PS		
36	0	40		60			100	100
37	0.1	40		60			107	110
38	0	35	55	10			100	100
39	0.1	35	55	10			112	115
40	0	50	50				100	100
41	0.1	50	50				118	119
42	0			95	5		100	100
43	0.1			95	5		122	128
44	0			95	3	2	100	100
45	0.1			95	3	2	126	130

【0065】

(表 6) から、電池 37、39、41、43 および 45 のレート特性および 100 サイクル目の容量維持率は、界面活性剤を加えない電池 36、38、40、42 および 44 に比べて優れていることがわかる。

【0066】

このことから、プロピレンカーボネート（比誘電率＝64.9）、γ-ブチロラクトン（比誘電率＝39.1）、エチレンカーボネート（比誘電率＝89.1）などの比誘電率が高い溶媒を用いると非水電解質が電極やセパレーターに浸透しにくくなるという問題が、界面活性剤 a を添加することにより改善されていることがわかる。従って、本発明によれば、比誘電率の高い溶媒を用いて、電気特性の良好な非水電解質二次電池を得ることができる。

【0067】

【発明の効果】

本発明によれば、非水電解質と電極との間の界面エネルギーを低下させ、その界面におけるイオンの拡散性を高めることより、負荷特性が高く、ガス発生量が

少なく、充放電特性やサイクル寿命に優れたリチウム二次電池を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

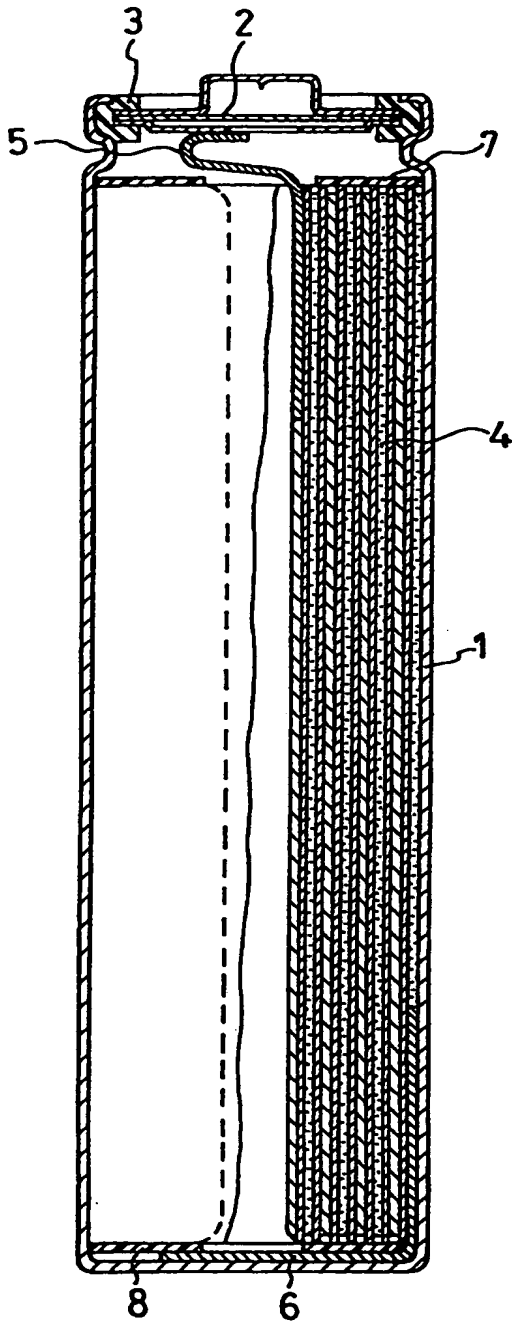
本発明の実施例で用いた円筒形電池の縦断面図

【符号の説明】

- 1 電池ケース
- 2 封口板
- 3 絶縁パッキング
- 4 極板群
- 5 正極リード
- 6 負極リード
- 7 上部絶縁リング
- 8 下部絶縁リング

【書類名】 図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 優れた充放電特性およびサイクル寿命を有し、保存中におけるガス発生量の少ない非水電解質二次電池を提供する。

【解決手段】 正極と負極と非水溶媒に電解質を溶解した非水電解質とを備えた非水電解質二次電池において、下式に示される界面活性剤を前記非水電解質に添加したことを特徴とする非水電解質二次電池。



〔ただし、 $-\text{X}-$ は $-\text{CONH}-$ または $-\text{SO}_2\text{NR}-$ （ R は炭素数1～8のアルキル基）、 $-\text{Y}$ は $-\text{H}$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{PO}_3\text{W}_2$ または $-\text{SO}_3\text{W}$ （ W はアルカリ金属）、 n は3～10、および m は2～100〕

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 5 8 2 1]

1. 変更年月日	1 9 9 0 年 8 月 2 8 日
[変更理由]	新規登録
住 所	大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地
氏 名	松下電器産業株式会社